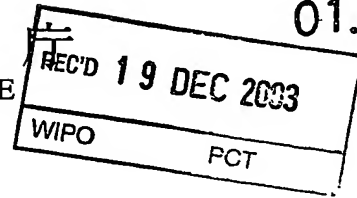


PC 8953
PCT/JP 03/15347

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

01.12.03



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 5 0 3 5 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 0 3 5 3]

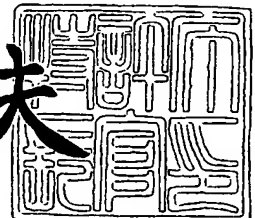
出 願 人
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 5 4 3 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 J98635A1

【提出日】 平成14年12月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明の名称】 レジストパターン形成方法、ポジ型レジスト組成物及び積層体

【請求項の数】 14

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 羽田 英夫

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 宮入 美和

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 久保田 尚孝

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 岩井 武

【特許出願人】

 【識別番号】 000220239

 【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100106909

【弁理士】

【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106057

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳井 則子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117103

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

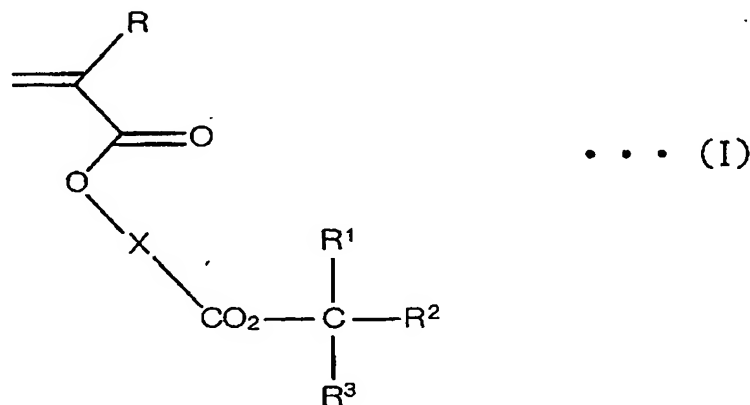
【発明の名称】 レジストパターン形成方法、ポジ型レジスト組成物及び積層体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含むポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、露光後加熱（PEB）を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、得られたレジストパターンのパターンサイズを加熱処理により狭小する狭小工程とを備えるレジストパターン形成方法であって、

前記（A）成分として、下記一般式（I）

【化1】



[式中、Rは水素原子又はメチル基を表し；Xは1～4個の環を有する炭化水素基を表し；R¹～R³は、それぞれ独立に低級アルキル基、又は、当該R¹～R³のうち1つが低級アルキル基、2つが低級アルキレン基であり且つそれらの末端同士が結合してそれらが結合している炭素原子を含めて炭素原子数5又は6の単環を形成しているものを表す]

で表される（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a1）を有する樹脂を用いることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項2】 前記（A）成分として、前記R¹～R³がそれぞれ独立に低級アルキル基である構成単位（a1）を有する樹脂を用いる請求項1記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 3】 前記 (A) 成分として、前記低級アルキル基がメチル基又はエチル基である構成単位 (a 1) を有する樹脂を用いる請求項 2 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 4】 前記 (A) 成分として、さらに、ラクトン単位を有する (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 2) を備えた樹脂を用いる請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 5】 前記 (B) 成分として、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩を用いる請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 6】 前記ポジ型レジスト組成物として、さらに、2 級または 3 級の低級脂肪族アミンを含むポジ型レジスト組成物を用いる請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 7】 前記狭小工程が、前記レジストパターンを加熱し、軟化させて前記レジストパターンのパターンサイズを狭小するサーマルフロープロセスである請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 8】 前記ポジ型レジスト組成物として、さらに、加熱により前記樹脂成分 (A) と反応して架橋を形成する少なくとも 2 個のビニルエーテル基を有する化合物を含むポジ型レジスト組成物を用いる請求項 7 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 9】 前記狭小工程が、前記レジストパターン上に、水溶性ポリマーを含有する水溶性樹脂被覆を設けた後、加熱して前記水溶性樹脂被覆を収縮させることによって前記レジストパターンの間隔を狭小せしめるシュリンクプロセスである請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 10】 前記水溶性ポリマーとして、プロトン供与性を有する少なくとも 1 種のモノマーから誘導される構成単位と、プロトン受容性を有する少なくとも 1 種のモノマーから誘導される構成単位とを含むものを用いる請求項 9 記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 11】 前記水溶性ポリマーとして、アクリル系重合体、ビニル系

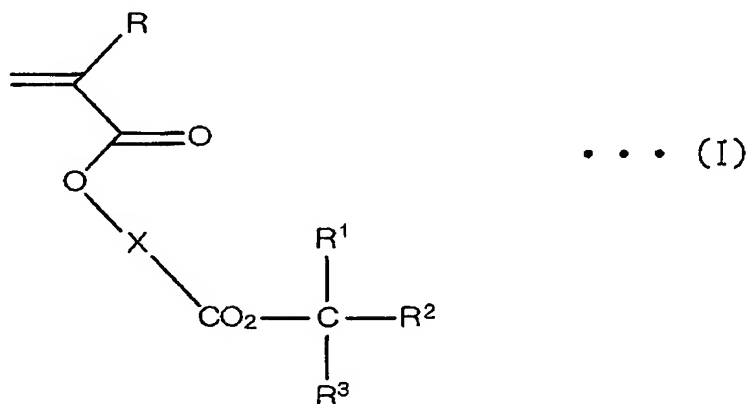
重合体、セルロース系誘導体、アルキレングリコール系重合体、尿素系重合体、メラミン系重合体、エポキシ系重合体、アミド系重合体からなる群から選択される少なくとも1種を用いる請求項10記載のレジストパターン形成方法。

【請求項12】 前記水溶性樹脂被覆が、さらに、水溶性アミン及び／又は界面活性剤を含有する請求項9～11のいずれか一項に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項13】 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含み、

前記（A）成分が、下記一般式（I）

【化2】



[式中、Rは水素原子又はメチル基を表し；Xは1～4個の環を有する炭化水素基を表し；R¹～R³は、それぞれ独立に低級アルキル基、又は、当該R¹～R³のうち1つが低級アルキル基、2つが低級アルキレン基であり且つそれらの末端同士が結合してそれらの間の炭素原子を含めて炭素原子数5又は6の単環を形成している]

で表される（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a1）を有する樹脂である、請求項1～12のいずれか一項に記載のレジストパターン形成方法に用いられるポジ型レジスト組成物。

【請求項14】 基板上に、請求項13記載のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層と、水溶性ポリマーを含有する水溶性樹脂被覆とが積層されていることを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、レジストパターン形成後に加熱処理を行うことによりレジストパターンのパターンサイズを狭小せしめる工程を備えたレジストパターン形成方法、該方法において好適に用いられるポジ型レジスト組成物、及び該ポジ型レジスト組成物を用いた積層体に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、半導体素子等の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザ（248nm）が導入され、さらに、ArFエキシマレーザ（193nm）が導入され始めている。

【0003】

KrFエキシマレーザやArFエキシマレーザ等の光源用のレジストには、微細な寸法のパターンを再現可能な高解像性と、このような短波長の光源に対する感度の高さが求められている。このような条件を満たすレジストの1つとして、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物が知られている（特許文献1）。

化学増幅型レジストの反応機構は、露光すると、レジスト中に配合された酸発生剤が酸を発生し、その酸により樹脂の溶解性が変化するというものである。例えば、樹脂に酸により解離する溶解抑制基を導入しておくことにより、露光部のみ溶解抑制基が解離し、現像液への溶解性が大きく増大する。解離にあたっては、一般的に、露光後加熱（PEB）処理で、溶解抑制基の解離反応を促進させている。また、PEB処理を行うことによりレジスト内の酸の拡散が促進され、従来の非化学増幅型レジストと比較して非常に高い感度を出すことができる。

【0004】

KrFエキシマレーザーリソグラフィーにおいては、化学増幅型レジストのベース樹脂として、KrFエキシマレーザー（248 nm）に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが一般的に用いられてきた。しかし、これらの樹脂は193 nm付近における透明性が不十分なため、ArFエキシマレーザーリソグラフィーではほとんど使用不可能である。そのため、現在、ArF用レジストのベース樹脂としては、主に、酸解離性溶解抑制基としてアダマンタン骨格のような多環式であって、その骨格上に第3級炭素原子を有する脂肪族多環式炭化水素基を備えた（メタ）アクリル系ポリマーが用いられている。

【0005】

近年、微細化の速度がますます加速するなかで、最近では、100 nm以下のラインアンドスペース、さらには70 nm以下のアイソレートパターンを形成可能な解像度が求められるようになっている。そのため、レジスト材料の面からの超微細化対応策に加え、パターン形成方法の面からも、レジスト材料のもつ解像度の限界を超える技術の研究・開発が行われている。

【0006】

そのような技術の1つとして、現在、ホトリソグラフィー技術により一旦レジストパターンを形成した後、さらに加熱処理を行うことによりレジストパターンを微細化する方法が多数提案されている。

【0007】

例えば、特許文献2では、基板上に塗布したパターン形成用レジストに抜きパターンを形成した後、該パターン形成用レジストとミキシングするミキシング生成用レジストを基板全面に塗布した後、ベークして、ミキシング層をパターン形成用レジスト側壁や表面に形成し、前記ミキシング生成用レジストの非ミキシング部分を除去して、上記ミキシング層寸法分の微細化を図った抜きパターン形成方法が開示されている。

また特許文献3では、酸発生剤を含有するレジストパターンを形成した基板上に、酸の存在下で不溶化する樹脂を被着した後、熱処理し、前記樹脂にレジストから酸を拡散させて樹脂とレジストパターン界面付近に一定厚さのレジストを形

成した後、現像して、酸の拡散がされていない樹脂部分を除去することにより、上記一定の厚さ寸法分の微細化を図ったパターン形成方法が開示されている。

【0008】

また、最近では、レジストパターンを熱処理等で流動化させ、パターンサイズを微細化するサーマルフロープロセスも提案されている。サーマルフローは、ホトリソグラフィー技術により一旦レジストパターンを形成した後、例えばレジスト層に含まれる樹脂成分のガラス転移温度 (T_g) 以上に加熱し、レジストを軟化させることにより、レジストパターンのサイズを小さくする方法である。

例えば特許文献4では、基板上にレジストパターンを形成した後、熱処理を行い、レジストパターンの断面形状を矩形から半円状へと変形させ底辺長を増大させることにより、微細なパターンを形成する方法が開示されている。

また特許文献5では、レジストパターンを形成した後、その軟化温度の前後に加熱し、レジストの流動化によりそのパターンサイズを変化させて微細なパターンを形成する方法が開示されている。

【0009】

【特許文献1】

特開 2002-162745号公報

【特許文献2】

特開平 5-166717号公報

【特許文献3】

特開平 5-241348号公報

【特許文献4】

特開平 1-307228号公報

【特許文献5】

特開平 4-364021号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、レジストパターン形成後（現像後）にレジストに対して加熱処理を行った場合、レジストパターンのパターンサイズ、つまり、レジストが形成

されていない部分のサイズ（ホールパターンの孔径やラインアンドスペース（L & S）パターンのスペース幅など）は加熱処理前よりも小さくなる。この際、従来の A r F 用レジストを用いると、そのパターンサイズの小さくなる程度（狭小量）が、同一基板上でありながらそのパターンごとに異なり、一つの基板上で、パターンサイズの異なるレジストパターンが形成されたりする（狭小化したレジストパターンサイズのばらつき）という問題があった。

よって、本発明においては、このように加熱処理によりレジストパターンのパターンサイズを狭小する狭小工程を有するプロセスにおいて、狭小後のパターンサイズの制御が容易で、ばらつきが小さいレジストパターン形成方法、該方法に用いられるポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジスト組成物を用いた積層体を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者の検討によれば、パターンサイズのばらつきの原因としては、従来の A r F 用レジストは、その流動性の温度依存性が高く、レジスト層の軟化点付近の温度で加熱した場合、わずかな温度の違いによってもその流動性が異なってしまう、一つの基板上のレジストパターンの形成位置によって流動する程度にばらつきが生じるためと考えられる。

すなわち、現像後にレジストに対して加熱処理を行って狭小化する場合、一枚の基板上で、複数のホールパターンの孔径が一定であったり、L & S パターンのスペース幅が一定であったりする均一なパターンサイズのレジストパターンを形成する必要がある。そのためには、現像後（加熱処理前）のパターンサイズから一定量だけ小さくなる（狭小量が一定である）ことが望ましい。しかしながら、従来の A r F 用レジストの場合、温度のわずかな違いによってもその狭小量が異なってしまうため、複数のパターンについて、加熱処理前の均一性を維持したまま、パターンサイズを狭小させることが困難であった。そのため、一枚の基板上で複数のパターンサイズのばらつきを生じ、レジストパターンの均一性が加熱処理前よりも悪くなる現象が生じ、特に、複雑なレジストパターンを有する半導体素子などを製造する場合において歩留まりの良い製造が困難であるなどの問題が

あった。

さらに、狭小量は、露光量（露光時間）が多いほど、また、パターン間の距離（ピッチ）が大きいほど大きくなる傾向があり、露光量のむらやピッチの違いによっても、得られるレジストパターンの均一性が悪くなる。そのため、製造プロセスにおいては、温度だけでなく、露光量やピッチについても考慮する必要がある、プロセス上の余裕度を著しく低下させていた。

【0 0 1 2】

このような問題に対し、本出願人は、パターンサイズの制御性よく微細なレジストパターンを得ることができる方法として、基板上にレジストパターンを形成した後、該レジストパターン上に水溶性樹脂被覆を形成し、該水溶性樹脂被覆を加熱処理することによって収縮（シュリンク）させ、その熱収縮作用を利用してレジストパターンのサイズを狭小せしめるシュリンクプロセスを提案している（特願 2 0 0 1 - 3 0 2 5 5 2、特願 2 0 0 2 - 0 8 0 5 1 7 等）。

しかしながら、このような方法によっても、特に A r F レジストを用いた複雑なレジストパターンや、より微細なレジストパターンにおいては、十分にパターンサイズの制御を行うことが困難な場合があった。

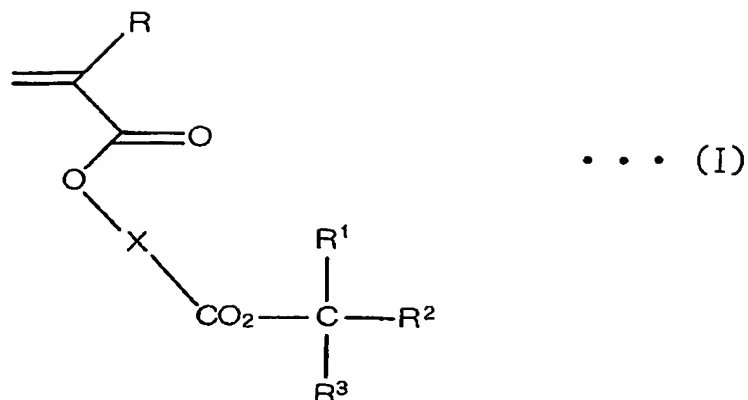
本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ベース樹脂として、特定の構造の（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有する樹脂を含有するポジ型レジスト組成物を用いることにより、パターンサイズの制御性よくレジストパターンを形成できることを見出し、本発明を完成させた。

【0 0 1 3】

すなわち、前記課題を解決する本発明の第 1 の発明は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含むポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、露光後加熱（P E B）を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、得られたレジストパターンのパターンサイズを加熱処理により狭小する狭小工程とを備えるレジストパターン形成方法であって、

前記（A）成分として、下記一般式（I）

【化 3】



[式中、Rは水素原子又はメチル基を表し；Xは1～4個の環を有する炭化水素基を表し； $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に低級アルキル基、又は、当該 $R^1 \sim R^3$ のうち1つが低級アルキル基、2つが低級アルキレン基であり且つそれらの末端同士が結合してそれらが結合している炭素原子を含めて炭素原子数5又は6の単環を形成しているものを表す]

で表される（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a1）を有する樹脂を用いることを特徴とするレジストパターン形成方法である。

前記課題を解決する本発明の第2の発明は、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含み、前記（A）成分が、前記一般式（I）で表される（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（a1）を有する樹脂である、前記レジストパターン形成方法に用いられるポジ型レジスト組成物である。

前記課題を解決する本発明の第3の発明は、基板上に、第2の発明のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層と、水溶性ポリマーを含有する水溶性樹脂被覆とが積層されていることを特徴とする積層体である。

なお、「ラクトン単位」とは、単環又は多環式のラクトンから1個の水素原子を除いた基である。「（メタ）アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方あるいは両方を示す。「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を示す。また、以下の明細書中、「（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位」を（メタ）アクリレート構成単位ということがある。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

本発明では、前記(A)成分として、前記一般式(I)で表される(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有する樹脂を用いることを特徴とする。

【0015】

本発明により、パターンサイズの制御性よくレジストパターンを形成できる理由は必ずしも明確ではないが、次のような理由が考えられる。即ち、レジストパターン形成時には、露光部の周縁部分の未露光部にわずかに光がもれて、現像液に溶解するほどではないものの、その部位の溶解抑制基の一部が解離してしまうことがある。特に、近年の更なるレジストパターンの微細化に対応するために、例えばホールパターンを形成する場合にハーフトーン位相シフトマスクが多く使用されているが、この場合、特に光がもれやすい。

一方、ArF用レジストのベース樹脂においては、溶解抑制基としてアダマンタン骨格上に第3級炭素原子を有するような嵩高い基を用いている。そのため、溶解抑制基が解離すると、該樹脂のガラス転移温度(T_g)が大きく低下する。樹脂のT_gが低下すると、レジストが流動化する温度も低くなる。

したがって、露光部周縁部分のかすかな光の漏れによって形成された、溶解抑制基が一部解離した未露光部(未露光部A)のレジストは、溶解抑制基が全く解離していない未露光部(未露光部B)よりも低い温度で軟化しやすく、また、同じ未露光部Aであっても、溶解抑制基の解離した割合によって軟化しはじめる温度が異なる。

また、上述のような嵩高い溶解抑制基は、解離した後に可塑剤として働き、その可塑効果によりレジストの柔軟性を高め、さらに狭小量の制御を困難にしていると考えられる。

そのため、例えば一枚の基板上に複数のホールパターンを形成し、加熱処理を行った場合、加熱によって軟化したレジストがホールパターン内に流入して、ホ

ールパターンの孔径が小さくなるが、その流入量が基板上のホールパターンの形成位置によって異なってしまう。したがって、同一基板上に形成されたホールパターンであっても、基板上の形成位置によってその狭小量が異なり、パターンサイズの制御が困難であったと考えられる。

【0016】

さらに、上述したように、この現象は、露光量やピッチに対する依存性が大きい、その理由は以下のようなものであると推測される。すなわち、露光量が多くなる、つまり露光時間が長くなるにつれて、上述のような未露光部Aにおいて、より多くの溶解抑制基が広範囲にわたって解離していくため、Tgが低下する度合いや範囲が広がっていく。その結果、例えばホールパターンを形成する場合、露光量が多いほどレジストが軟化しやすくなり、また、ピッチ（パターン間の間隔）が大きいほど、隣接するパターンの間に存在するレジストの体積が大きい、ため、ホールパターン内に流入するレジスト量が多くなり、ホールパターンの狭小量が大きくなると考えられる。

【0017】

これに対し、本発明で用いている樹脂においては、上述の構成単位（a1）を必須とし、酸解離溶解抑制基として嵩高くない基を用いているので、溶解抑制基の解離前後のTg変化が少なく、狭小量をほぼ一定にすることができると考えられる。

【0018】

＜レジストパターン形成方法＞

本発明のレジストパターン形成方法では、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）として特定の構成単位を有する樹脂、及び露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）を含む本発明のポジ型レジスト組成物を用い、以下の工程を行う。

【0019】

＜レジストパターン形成工程＞

レジストパターン形成工程は、公知のレジストパターン形成方法を用いて、例えば以下のようにして行うことができる。すなわち、まずシリコンウェーハのよ

うな基板の上に、後述するポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレベークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、レジスト膜を形成する。これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.05～1.0質量%、好ましくは0.05～3質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、解像性の向上等のため、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

また、アルカリ現像液は、標準的には2.38質量%の濃度で用いられているが、それよりも希薄な濃度、例えば0.05～0.5質量%の範囲内の現像液濃度でも現像可能であり、この範囲の濃度ではLERやパターン形状が良好になる傾向がある。

レジスト膜は、通常、膜厚1μm以下、例えば300～500nm程度の膜厚で形成されるが、微細化に伴うレジストの高アスペクト化によりArFエキシマレーザー用レジストではパターン倒れが大きな問題となっている。この解決策の一つとしてレジストの薄膜化がある。しかし、膜厚150～300nm程度の薄膜を形成する場合は、若干、パターン形状が悪くなることがある。そこで、上述のような薄膜を形成する場合には、(B)成分の配合量を若干、例えば2～3%程度、一般的に用いられている配合量や後述する好ましい配合量よりも増量することにより、良好なパターン形状とすることができる。

【0020】

[ポジ型レジスト組成物]

本発明では、前記(A)成分として、その構成中に、少なくとも、前記一般式(I)で表される(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a1)を有する樹脂を含むポジ型レジスト組成物が用いられる。

【0021】

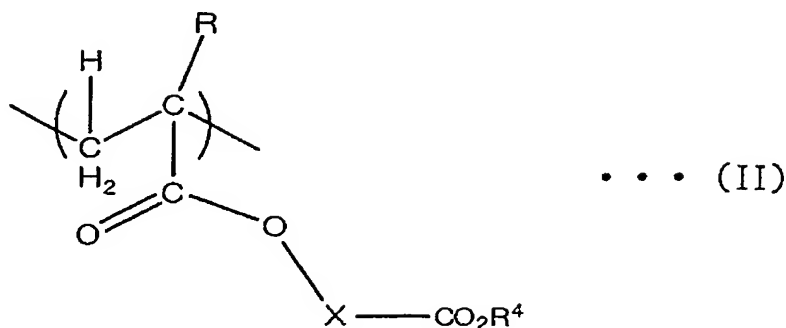
・ (A) 成分

[構成単位 (a 1)]

構成単位 (a 1) は、以下の一般式 (I I) で表すことができる。

【0022】

【化4】



(式中、 R^4 は、 $R^1 \sim R^3$ 及びそれらが結合した炭素原子で構成される基であり、 R 、 X 、 $R^1 \sim R^3$ は下記の通りである。)

【0023】

構成単位 (a 1) は、(メタ) アクリル酸のカルボキシル基に基 X がエステル結合し、この基 X の環上に結合したカルボキシル基に基 R^4 がエステル結合した(メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

構成単位 (a 1) において、基 R^4 は、酸解離性溶解抑制基であり、露光前の(A) 成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有すると同時に、露光後に酸発生剤から発生した酸の作用により解離し、この(A) 成分全体をアルカリ可溶性へ変化させる基である。

【0024】

前記一般式 (I I) 中、 R は水素原子又はメチル基を表し、 R が水素原子の場合はアクリレート構成単位、メチル基の場合はメタクリレート構成単位となる。

基 $R^1 \sim R^3$ としては、低級アルキル基、好ましくは炭素数 1～5、より好ましくは炭素数 1～3 の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。また、

当該 $R^1 \sim R^3$ のうち、1つが上述のような低級アルキル基、2つがそれぞれ低級アルキレン基（好ましくはそれぞれの炭素原子数は1～5、より好ましくは2～3）であり且つそれらの末端同士が結合してそれらが結合している炭素原子を含めて炭素原子数5又は6の単環を形成していてもよい。

基 $R^1 \sim R^3$ としては、特に、低級アルキル基が好ましく、中でも、メチル基又はエチル基が好ましい。この場合、基 R^4 は、tert-ブチル基やtert-アミル基のような第3級アルキル基であり、これらは酸により解離し、露光後加熱（PEB）の際に、分子量が小さいためガス化し、レジスト層中に残らない。そのため、上述したような酸解離性溶解抑制基による可塑効果が生じにくく、より狭小量の制御性が向上する。

【0025】

Xは1～4、好ましくは2～4個の環を有する炭化水素基を表し、例えば、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから2個の水素原子を除いた基などを例示できる。

具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどから2個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

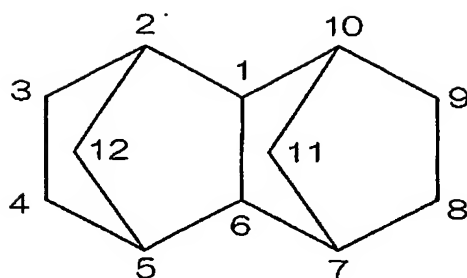
これらの中でもアダマンタンから2個の水素原子を除いた基、ノルボルナンから2個の水素原子を除いた基、テトラシクロドデカンから2個の水素原子を除いた基が工業上好ましい。

【0026】

また、基 $-CO_2R^4$ 及び（メタ）アクリレート構成単位のカルボキシ基残基は、式中に示したXの環上の任意の位置に結合していてもよい。

例えばXがテトラシクロドデカンから水素原子2個を除いた基の場合、基 $-CO_2R^4$ は、下記一般式

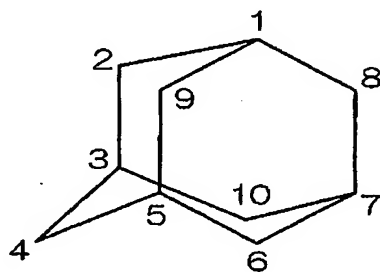
【化5】



で表されるテトラシクロデカン骨格の3又は4の位置に結合してよいが、これらは異性体が混合していることから、結合位置を特定できない。また、(メタ) アクリレート構成単位のカルボキシル基残基も同様に、8又は9の位置に結合してよいが、その位置は特定できない。

また、例えばXがアダマンタンから水素原子2個を除いた基の場合、基- CO_2R^4 は、下記一般式

【化6】



で表されるアダマンタン骨格の1又は2の位置に結合してよい。また、(メタ) アクリレート構成単位のカルボキシル基残基も同様に、6又は7の位置に結合してよい。

【0027】

構成単位(a1)は、(A)成分の全構成単位の合計に対して、30～70モル%、好ましくは40～60モル%含まれていることが望ましい。下限値以上とすることにより、ポジ型レジスト組成物として用いたときに、ポリマーの溶解性

が酸の作用によって変化しやすくなる。上限値をこえると他の構成単位とのバランス等の点から不都合となるおそれがある。

【0028】

(A) 成分は、さらに、任意に下記構成単位 (a 2) ~ (a 5) を含んでいてもよい。

(a 2) : ラクトン単位を有する (メタ) アクリレート構成単位

(a 3) : 水酸基含有基を有する (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位

(a 4) : 構成単位 (a 1) 以外の、酸解離性溶解抑制基を有する (メタ) アクリレート構成単位

(a 5) : 構成単位 (a 1) ~ (a 4) 以外の他の構成単位

【0029】

[構成単位 (a 2)]

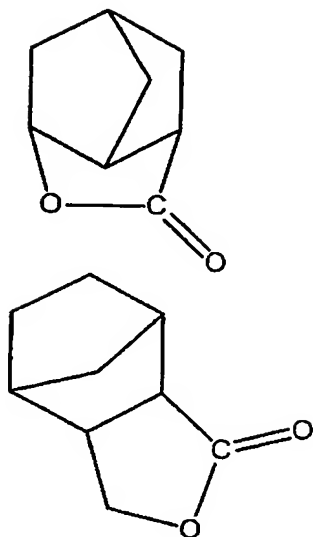
ラクトン単位、つまり単環又は多環式のラクトンから水素原子を1つを除いた基は極性基であるため、構成単位 (a 2) は、(A) 成分をポジ型レジスト組成物として用いたときに、レジスト膜と基板の密着性を高めたり、現像液との親水性を高めるために有効である。

そして、構成単位 (a 2) は、このようなラクトン単位を備えていれば特に限定するものではない。

ラクトン単位としては、具体的には、以下の構造式を有するラクトンから水素原子を1つを除いた基などが挙げられる。

【0030】

【化7】

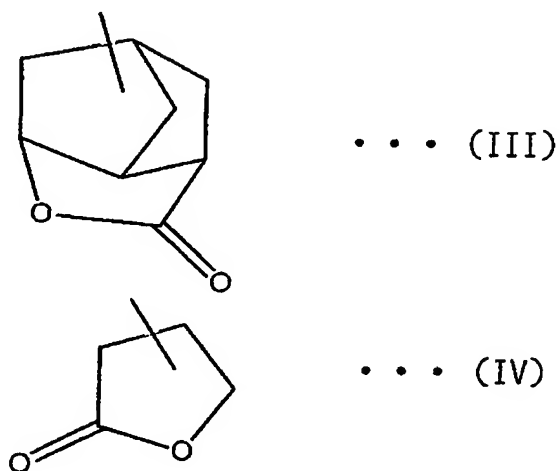


【0031】

また、構成単位 (a 2) において、前記ラクトン単位が、以下の一般式 (I I I) 又は (I V) から選択される少なくとも1種であると好ましい。

【0032】

【化8】

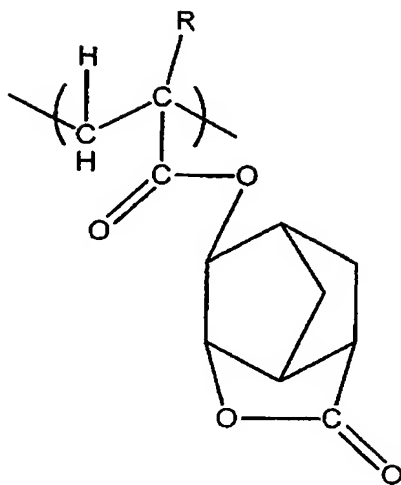


【0033】

前記構成単位 (a 2) として、さらに具体的には、例えば以下の構造式で表される (メタ) アクリレート構成単位が挙げられる。

【0034】

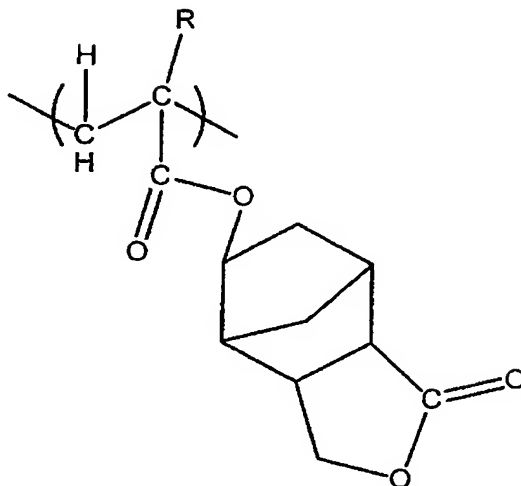
【化9】



(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

【0035】

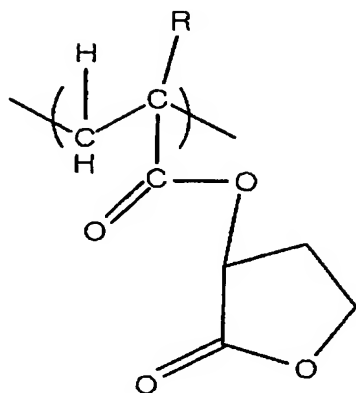
【化10】



(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

【0036】

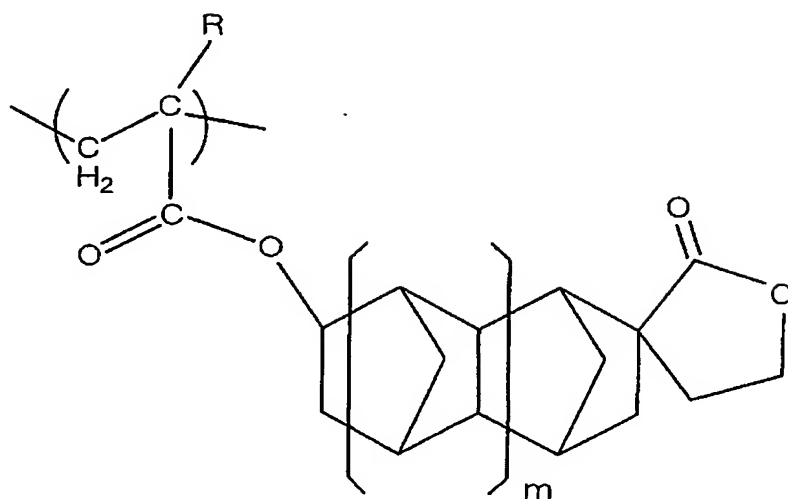
【化 1 1】



(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

【0037】

【化 1 2】



(式中、Rは水素原子又はメチル基、mは0又は1である。)

【0038】

これらの中でも、 α 炭素にエステル結合を有する(メタ)アクリル酸の γ -ブチロラクトンエステル【化 1 1】又はノルボルナンラクトンエステル【化 9】が、特に工業上入手しやすく好ましい。

【0039】

構成単位(a 2)は、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対して、20

～60モル%、より好ましくは30～50モル%含まれていると好ましい。下限値以上とすることにより、密着性が向上するという効果が向上し、上限値をこえると解像性が悪化するおそれがある。

【0040】

[構成単位 (a3)]

前記構成単位 (a3) は水酸基を含有するため、構成単位 (a3) を用いることにより、(A) 成分全体の現像液との親水性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上する。したがって、構成単位 (a3) は解像性の向上に寄与するものである。

構成単位 (a3) としては、例えばArFエキシマレーザーのレジスト組成物の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができ、例えば水酸基含有多環式基を含むことが好ましい。

多環式基としては、前記構成単位 (a1) の説明においてXとして例示したものと同様の多数の基から適宜選択して用いることができる。

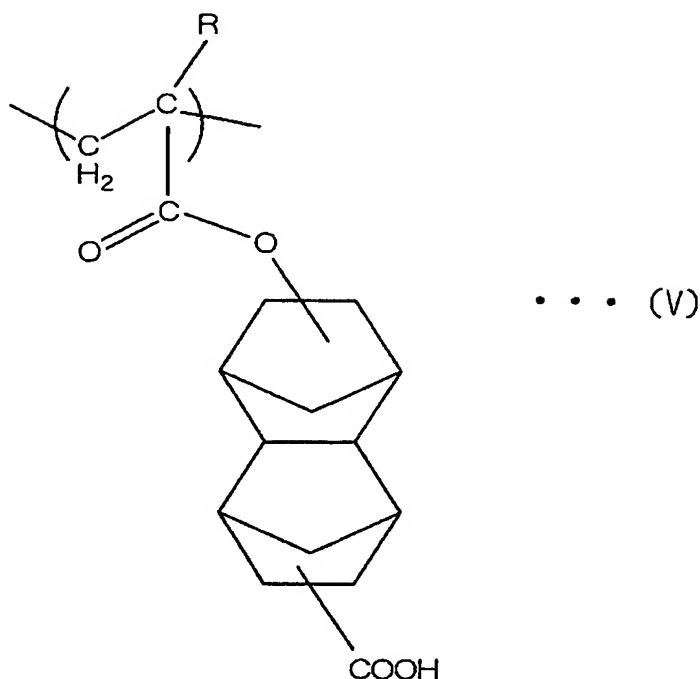
具体的に、構成単位 (a3) としては、水酸基含有アダマンチル基（水酸基の数は好ましくは1～3、さらに好ましくは1である。）や、カルボキシル基含有テトラシクロデカニル基（カルボキシル基の数は好ましくは1～2、さらに好ましくは1である。）を有するものが好ましく用いられる。さらには、カルボキシル基含有テトラシクロデカニル基などが好ましく用いられる。

【0041】

具体的には、構成単位 (a3) が、以下の一般式 (V) で表される構成単位であると、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。

【0042】

【化13】



(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

【0043】

構成単位(a3)は、(A)成分を構成する全構成単位の合計に対して、0～30モル%、好ましくは5～15モル%含まれていると好ましい。下限値以上とすることにより、解像性が良好となり、上限値をこえると他の構成単位のバランスの点等から不都合となるおそれがある。

【0044】

[構成単位(a4)]

本発明においては、(A)成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、構成単位(a1)以外の、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリレート構成単位(a4)を含んでいてもよい。なお、本発明の効果の点からは、酸解離性溶解抑制基を有する単位は、構成単位(a1)のみであることが最も好ましい。

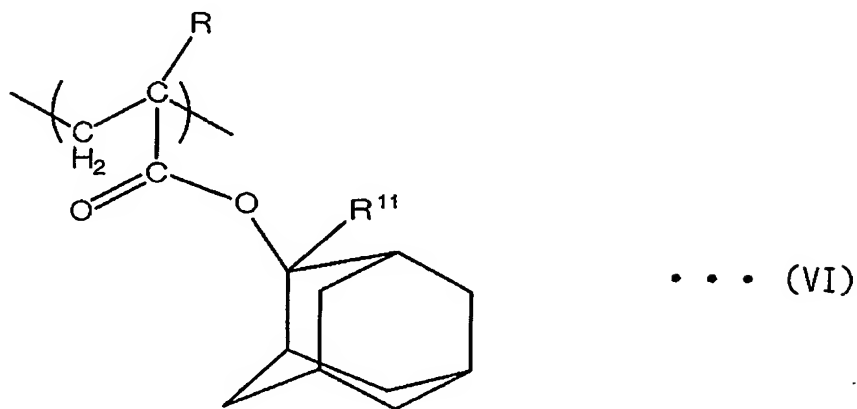
構成単位(a4)としては、例えばArFエキシマレーザーのレジスト組成物用の樹脂において、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができ、特に、多環式の酸解離性溶解抑制基を含む構成単位を含むことが、疎密依

存性、パターン形状の改善の点から好ましい。

具体的には、構成単位 (a 4) が、以下の一般式 (VI) 又は (VII) から選択される少なくとも 1 種であると好ましい。

【0045】

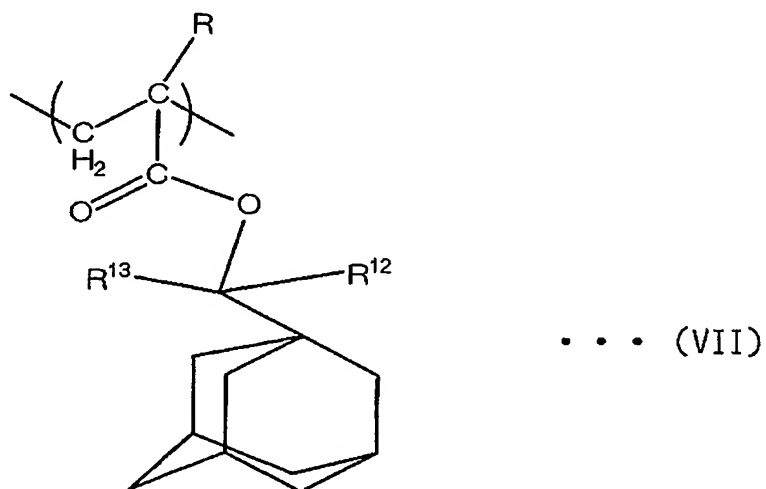
【化 14】



(式中、R は水素原子又はメチル基、R¹¹ は低級アルキル基である。)

【0046】

【化 15】



(式中、R は水素原子又はメチル基、R¹² 及び R¹³ はそれぞれ独立して低級アルキル基である。)

【0047】

前記一般式 (VI) で表される構成単位は、(メタ) アクリレート構成単位に

炭化水素基がエステル結合したものであって、エステル部の酸素原子（—O—）に隣接するアダマンチル基の炭素原子に、直鎖又は分岐鎖アルキル基が結合することにより、このアダマンチル基の環骨格上に第3級アルキル基が形成される。

【0048】

式中、 R^{11} としては、炭素数1～5の低級の直鎖又は分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。中でも、炭素数2以上、好ましくは2～5のアルキル基が好ましく、この場合、メチル基の場合に比べて酸解離性が高くなる傾向がある。なお、工業的にはメチル基が好ましい。

【0049】

前記一般式（V I I）で表される（メタ）アクリレート構成単位は、前記一般式（V I）と同様に、（メタ）アクリレート構成単位に炭化水素基が結合したものであって、この場合は、（メタ）アクリレート構成単位のエステル部の酸素原子（—O—）に隣接する炭素原子が第3級アルキル基であり、該アルキル基中に、さらにアダマンチル基のような環骨格が存在するものである。

R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、好ましくは炭素数1～5の低級アルキル基であると好ましい。このような基は、2-メチル-2-アダマンチル基より酸解離性が高くなる傾向がある。

より具体的には、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立して、上記 R^{11} と同様の低級の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。中でも、 R^{12} 、 R^{13} が共にメチル基である場合が工業的に好ましい。

【0050】

構成単位（a 4）の割合は、（A）成分の全構成単位の合計に対して、前記構成単位（a 4）が30モル%以下、好ましくは20モル%以下であることが望ましい。構成単位（a 4）を含むことにより、ポジ型レジスト組成物として用いたときに、ポリマーの溶解性が酸の作用によって変化しやすくなるが、上限値をこえると本発明の効果を損なうおそれがある。

【0051】

〔構成単位 (a5) 〕

構成単位 (a5) は、上述の構成単位 (a1) ～ (a4) に分類されない他の構成単位であれば特に限定するものではない。すなわち酸解離性溶解抑制基、ラクトン、水酸基を含有しないものであればよい。例えば多環式基を含み、かつ（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位などが好ましい。このような構成単位を用いると、ポジ型レジスト組成物用として用いたときに、孤立パターンからセミデンスパターン（ライン幅1に対してスペース幅が1.2～2のラインアンドスペースパターン）の解像性に優れ、好ましい。

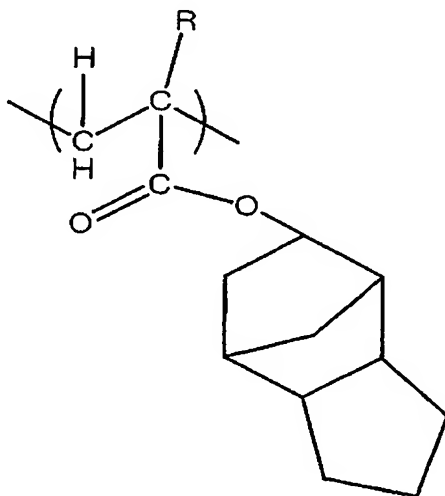
多環式基は、例えば、前記の構成単位 (a1) の場合にXとして例示したものと同様のものを例示することができ、ArFポジレジスト材料やKrFポジレジスト材料等として従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基から選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

これら構成単位 (a5) として、具体的には、下記 (VIII) ～ (X) の構造のものを例示することができる。

【0052】

【化16】

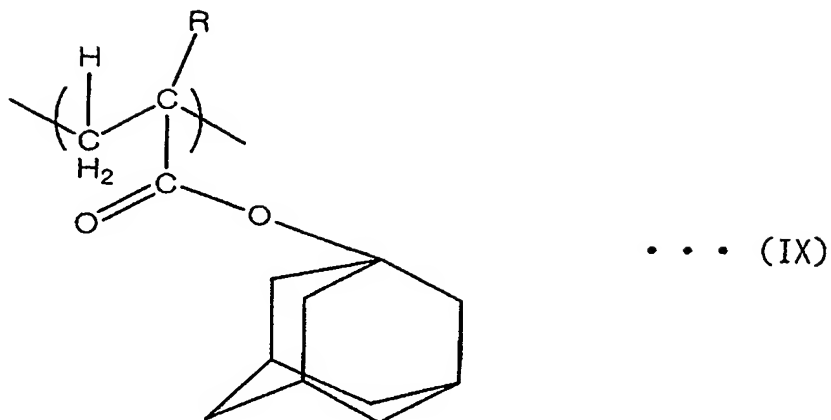


... (VIII)

(式中Rは水素原子又はメチル基である)

【0053】

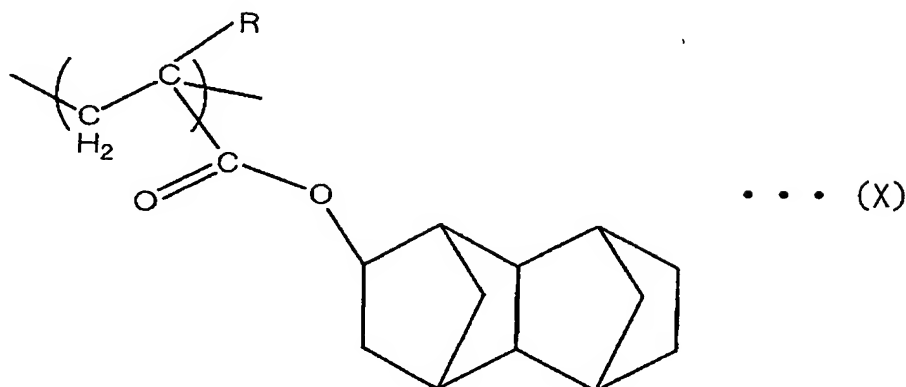
【化17】



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

【0054】

【化18】



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

【0055】

構成単位 (a 5) は、(A) 成分を構成する全構成単位の合計に対して、1～25モル%、好ましくは10～20モル%含まれていると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性に優れ、好ましい。

【0056】

(A) 成分の構成単位は、構成単位 (a 1) に対し、構成単位 (a 2) ～ (a 5) を用途等によって適宜選択して組み合わせて用いることができる。なお、用

途等に応じて構成単位 (a 1) ~ (a 5) 以外の構成単位を組み合わせて用いることも可能である。

例えば、酸解離性溶解抑制基を有する構成単位、つまり構成単位 (a 1) 及び任意の構成単位 (a 4) と、構成単位 (a 2) との組み合わせからなるポリマーの場合、酸解離性溶解抑制基を有する構成単位は、全構成単位中 20 ~ 70 モル%、好ましくは 40 ~ 60 モル%とし、構成単位 (a 2) は 30 ~ 80 モル%、好ましくは 40 ~ 60 モル%とすると好ましい。

また、さらに構成単位 (a 3) を含む組み合わせからなるポリマーの場合は、酸解離性溶解抑制基を有する構成単位は全構成単位中 20 ~ 70 モル%、好ましくは 40 ~ 60 モル%とし、構成単位 (a 2) は全構成単位中 20 ~ 60 モル%、好ましくは 30 ~ 50 モル%、(a 3) は全構成単位中 1 ~ 20 モル%、好ましくは 5 ~ 15 モル%とすると好ましい。

【0057】

(A) 成分は、構成単位 (a 1) として、アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1 a) と、メタクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a 1 m) の一方あるいは両方を含むものである。

同様に、他の構成単位 (a 2)、(a 3)、(a 4) 及び (a 5) においても、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位の一つ或いは両方を含むものである。

【0058】

(A) 成分の質量平均分子量 (M_w) (ポリスチレン換算) は、特に限定するものではないが、好ましくは 4000 ~ 30000、さらに好ましくは 7000 ~ 15000 である。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

また、 M_w /数平均分子量 (M_n) は、特に限定するものではないが、好ましくは 1.0 ~ 6.0、さらに好ましくは 1.5 ~ 2.5 である。この範囲よりも大きいと解像性、パターン形状が劣化する。

【0059】

なお、(A) 成分を構成する重合体は、相当する (メタ) アクリル酸エステル

モノマーなどをアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル重合開始剤を用いる公知のラジカル重合等により容易に製造することかできる。

【0060】

・ (B) 成分

(B) 成分としては、従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

(B) 成分の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル) フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル) ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩などを挙げるることができる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

【0061】

(B) 成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

その配合量は、(A) 成分100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われないし、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

【0062】

また、本発明のレジスト組成物は、前記(A)成分と前記(B)成分と、後述する任意の成分を、好ましくは有機溶剤に溶解させて製造する。

有機溶剤としては、前記(A)成分と前記(B)成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶剤として公知

のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

【0063】

特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) と、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、乳酸エチル (EL)、 γ -ブチロラクトン等のヒドロキシ基やラク톤を有する極性溶剤との混合溶剤は、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上するため、好ましい。

ELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が6:4~4:6であると好ましい。

PGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比が8:2乃至2:8、好ましくは8:2乃至5:5であると好ましい。

特にPGMEAとPGMEとの混合溶剤は、前記構成単位(a1)及び任意に構成単位(a4)と、構成単位(a2)と、構成単位(a3)と、構成単位(a5)とを全て含む(A)成分を用いる場合に、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上し、好ましい。

また、有機溶剤として、その他には、PGMEA及び乳酸エチルの中から選ばれる少なくとも1種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、

混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30～95:5とされる。

【0064】

また、本発明のポジ型レジスト組成物においては、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミン等のアミンを含有させることができる。

ここで低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリベンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのアミンは、(A)成分に対して、通常0.01～1.0質量%の範囲で用いられる。

【0065】

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

【0066】

露光に使用する光源としては、特にArFエキシマレーザーに有用であるが、それより長波長のKrFエキシマレーザーや、それより短波長のF₂レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線に対しても有効である。

【0067】

<狭小工程>

本発明において、狭小工程は、レジストパターンの現像後に、レジストパターンのパターンサイズを狭小するために行われる。

【0 0 6 8】

・サーマルフロープロセス

狭小工程に好ましく用いられる方法の1つとしては、サーマルフロープロセスとして知られている方法を挙げることができる。

サーマルフロープロセスは、例えば以下のようにして行うことができる。すなわち、現像処理後のレジストパターンを少なくとも1回、好ましくは2～3回加熱して軟化させ、レジストをフローさせることにより、レジストパターンのパターンサイズ（例えばホールパターンの孔径やラインアンドスペースのスペース幅）を現像直後のサイズより縮小させる。

【0 0 6 9】

好適な加熱温度は、ポジ型レジスト組成物の組成に依存し、レジストパターンの軟化点以上であれば特に制限はないが、好ましくは80～180℃、より好ましくは110～150℃の範囲内である。加熱温度をこの範囲内とすることにより、パターンサイズの制御が容易等の利点がある。

また、好適な加熱時間は、スループットに支障がなく、所望のパターンサイズが得られる範囲内であればよく、特に制限はないが、通常の半導体素子の製造ライン工程から判断すれば、1回の加熱につき、好ましくは10～300秒、より好ましくは30～180秒程度とすることが好ましい。

【0 0 7 0】

また、サーマルフロープロセスの場合、ポジ型レジスト組成物としては、加熱により前記（A）成分と反応して架橋を形成する少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物（以下、（C）成分という）を含むものを用いることが好ましい。この場合、パターンサイズの制御性がより向上する。これは、加熱により架橋形成が行われ、形成されたレジスト膜のT_gが高くなるので、狭小工程で加熱によりレジストパターンを軟化させた際のT_g低下を抑制できるためと考えられる。

【0 0 7 1】

（C）成分としてはレジスト基板上に塗布し、乾燥してレジスト膜を形成する際、（A）成分と熱架橋するものであればよく、特に制限はない。特に好ましい

のは、アルキレングリコールやジアルキレングリコール、トリアルキレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコールやトリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、ペンタグリコールなどの多価アルコールの少なくとも2個の水酸基をビニルエーテル基で置換した化合物である。

このようなものとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルなどを挙げることができる。これらの中で特に好ましいのはシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルのような脂環式基を有するアルキレングリコールのジビニルエーテルである。

この(C)成分の架橋性の少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物は、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.1~25質量部の範囲で選ばれ、好ましくは1~15質量部である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0072】

・シュリンクプロセス

狭小工程に好ましく用いられる他の方法としては、本出願人が提案しているシュリンクプロセスを挙げることができる。

シュリンクプロセスは、基板上に形成されたレジストパターンを、水溶性樹脂被覆で被覆した後、加熱処理により該水溶性樹脂被覆を熱収縮させ、その熱収縮作用によりレジストパターン間の間隔を狭小させる方法である。

【0073】

より具体的には、まず、基板上に形成されたレジストパターン上に、水溶性ポ

リマー等を含む被覆形成剤を塗布し、好ましくはレジストパターン全体の表面上に水溶性樹脂被覆を形成して積層体を形成する。なお、被覆形成剤を塗布した後に、80～100℃の温度で30～90秒間、基板にプリベークを施してもよい。塗布方法は、レジスト層等を形成するために従来用いられている公知の方法に従って行うことができる。すなわち、例えばスピナー等により、上記被覆形成剤の水溶液を基板上に塗布する。

次いで、得られた積層体に対して熱処理を行って、水溶性樹脂被覆を熱収縮させる。この水溶性樹脂被覆の熱収縮作用により、該水溶性樹脂被覆に接するレジストパターンの側壁同士が互いに引き寄せられ、パターン間の間隔が狭められる。このホットレジストパターン間の間隔は、最終的に得られるパターンサイズ（ホールパターンの径やラインアンドスペースパターンの幅）を規定することから、水溶性樹脂被覆の熱収縮により、パターンサイズを狭小化させることができ、パターンの微小化を行うことができる。

【0074】

加熱温度は、水溶性樹脂被覆の収縮を起こし得る温度であって、パターンサイズを狭小させるのに十分な温度であれば、特に限定されるものでないが、レジストパターンの軟化点よりも低い温度で加熱するのが好ましい。このような温度での加熱処理により、プロフィルの良好なパターンの形成をより一層効果的に行うことができ、また特に基板面内における狭小量のピッチ依存性、すなわち基板面内におけるパターンサイズに対する狭小量の依存性を小さくすることができる等の点において極めて効果的である。

【0075】

なお「レジストパターンの軟化点」とは、基板上に形成したホットレジストパターンが、基板の加熱処理により自発的に流動化（フロー）し始める温度を意味する。レジストパターンの軟化点は、レジストパターンを形成するレジスト組成物によりそれぞれ異なる。現在のホトリソグラフィ技術において用いられる種々のレジスト組成物の軟化点を考慮すると、好ましい加熱処理は通常、80～160℃程度の温度範囲で、ただしレジストが熱流動を起さない温度で、30～90秒間程度行われる。

【0076】

また、水溶性樹脂被覆の厚さとしては、ホトレジストパターンの高さと同程度あるいはそれを覆う程度の高さが好ましく、通常、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度が適当である。

【0077】

この後、パターン上に残留する熱収縮した水溶性樹脂被覆は、水系溶剤、好ましくは純水により10～60秒間洗浄することにより除去する。水溶性樹脂被覆は、水での洗浄除去が容易で、かつ、基板およびレジストパターンから完全に除去することができる。

【0078】

水溶性樹脂被覆を形成する被覆形成剤に含まれる水溶性ポリマーは、室温で水に溶解し得るポリマーであればよく、特に制限されるものでないが、プロトン供与性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位と、プロトン受容性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位とを含むものが好ましく用いられる。このような樹脂を用いることにより、加熱による体積収縮が良好に行われる。

このような水溶性ポリマーとしては、プロトン供与性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位と、プロトン受容性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位とを有する共重合体を含むものであってもよく、また、プロトン供与性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位を有する重合体と、プロトン受容性を有する少なくとも1種のモノマーから誘導される構成単位を有する重合体との混合物を含むものであってもよいが、相溶性等を考慮すると、共重合体を用いることが好ましい。

このような水溶性ポリマーとしては、特に、工業上の点から、アクリル系重合体、ビニル系重合体、セルロース系誘導体、アルキレングリコール系重合体、尿素系重合体、メラミン系重合体、エポキシ系重合体、アミド系重合体などが好ましく用いられる。

【0079】

アクリル系重合体としては、例えば、アクリル酸、アクリルアミド、アクリル

酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、N，N－ジメチルアクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N－メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N，N－ジメチルアミノエチルメタクリレート、N，N－ジエチルアミノエチルメタクリレート、N，N－ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン等の単量体を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

【0080】

ビニル系重合体としては、例えば、モルフォリン、N－ビニルピロリドン、ビニルイミダゾリジノン、酢酸ビニル等の単量体を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

【0081】

セルロース系誘導体としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

【0082】

アルキレングリコール系重合体としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等の付加重合体または付加共重合体などが挙げられる。

【0083】

尿素系重合体としては、例えば、メチロール化尿素、ジメチロール化尿素、エチレン尿素等を構成成分とするものが挙げられる。

【0084】

メラミン系重合体としては、例えば、メトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化イソプトキシメチル化メラミン、メトキシエチル化メラミン等を構成成分とするものが挙げられる。

【0085】

さらに、エポキシ系重合体、ナイロン系重合体などの中で水溶性のものも用いることができる。

【0086】

中でも、アルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体の中から選ばれる少なくとも1種を含む構成とするのが好ましく、特に、pH調整が容易であるという点からアクリル系重合体が最も好ましい。さらには、アクリル系重合体と、アクリル系重合体以外の水溶性ポリマーとの共重合体とすることが、加熱処理時にホトレジストパターンの形状を維持しつつ、ホトレジストパターンサイズを効率よく狭小させることができるという点から好ましい。水溶性ポリマーは1種または2種以上を用いることができる。

プロトン供与性を有するモノマーとしては、例えば、アクリルアミドやN-ビニルピロリドンが好ましい。

プロトン受容性を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸が好ましい。

そして、プロトン供与性を有するモノマーとしてN-ビニルピロリドン、プロトン受容性を有するモノマーとしてアクリル酸を含む水溶性ポリマーが好ましい。

【0087】

水溶性ポリマーは、共重合体として用いた場合、構成成分の配合比は特に限定されるものでないが、特に経時安定性を重視するなら、アクリル系重合体の配合比を、それ以外の他の構成重合体よりも多くすることが好ましい。なお、経時安定性の向上は、アクリル系重合体を上記のように過多に配合する以外に、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物を添加することにより解決することも可能である。

【0088】

被覆形成剤としては、さらに、界面活性剤を含むことが好ましい。界面活性剤としては、特に限定されるものでないが、上記水溶性ポリマーに添加した際、溶解性が高く、懸濁を発生せず、ポリマー成分に対する相溶性がある、等の特性が必要である。このような特性を満たす界面活性剤を用いることにより、従来問題

となっていた、特に被覆用材料を塗布する際の気泡（マイクロフォーム）発生と関係があるとされる、ディフェクトの発生をより効果的に防止することができる。

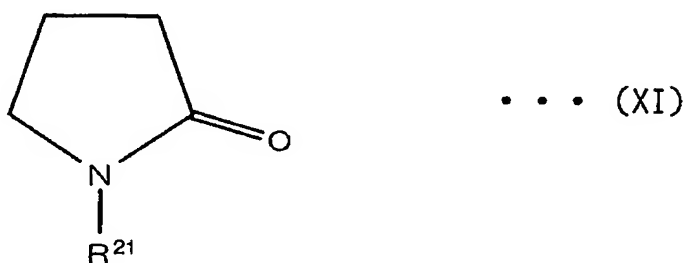
具体的には、N-アルキルピロリドン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

【0089】

N-アルキルピロリドン系界面活性剤としては、下記一般式 (XI) で表されるものが好ましい。

【0090】

【化19】



(式中、R²¹ は炭素原子数6以上のアルキル基を示す)

【0091】

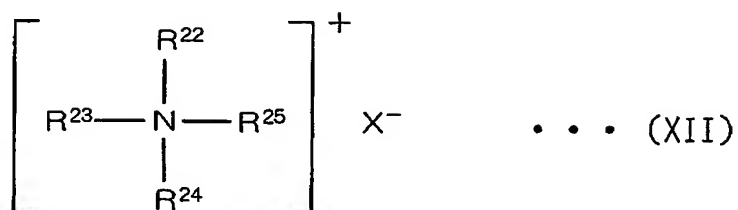
かかるN-アルキルピロリドン系界面活性剤として、具体的には、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。中でもN-オクチル-2-ピロリドン（「SURFADONE LP100」；ISP社製）が好ましく用いられる。

【0092】

第4級アンモニウム系界面活性剤としては、下記一般式 (X I I) で表されるものが好ましい。

【0093】

【化20】



[式中、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} はそれぞれ独立にアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し（ただし、そのうちの少なくとも1つは炭素原子数6以上のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す）； X^- は水酸化物イオンまたはハロゲンイオンを示す]

【0094】

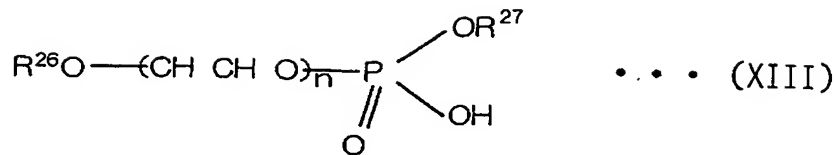
かかる第4級アンモニウム系界面活性剤として、具体的には、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。中でも、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。

【0095】

ポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、下記一般式 (X I I I) で示されるものが好ましい。

【0096】

【化 21】



(式中、R²⁶は炭素原子数1～10のアルキル基またはアルキルアシル基を示し；R²⁷は水素原子または(CH₂CH₂O)R²⁶(ここでR²⁶は上記で定義したとおり)を示し；nは1～20の整数を示す)

【0097】

かかるポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、具体的には「プライサーフA212E」、「プライサーフA210G」(以上、いずれも第一工業製薬(株)製)等として市販されているものを好適に用いることができる。

【0098】

界面活性剤の配合量は、被覆形成剤の総固形分に対して0.1～10質量％程度とするのが好ましく、特に0.2～2質量％程度である。上記配合量範囲を外れた場合、塗布性の悪化に起因する、面内均一性の低下に伴うパターンの収縮率のバラツキ、あるいはマイクロフォームと呼ばれる塗布時に発生する気泡に因果関係が深いと考えられるディフェクトの発生といった問題が生じるおそれがある。

【0099】

被覆形成剤には、不純物発生防止、pH調整等の点から、所望により、さらに水溶性アミンを配合してもよい。

【0100】

かかる水溶性アミンとしては、25℃の水溶液におけるpK_a(酸解離定数)が7.5～13のアミン類が挙げられる。具体的には、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキ

シ) エタノール、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、N-エチル-エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン等のポリアルキレンポリアミン類；2-エチル-ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン；ベンジルアミン、ジフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピペラジン、N-メチル-ピペラジン、メチル-ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン等の環状アミン類等が挙げられる。中でも、沸点140℃以上（760 mmHg）のものが好ましく、例えばモノエタノールアミン、トリエタノールアミン等が好ましく用いられる。

【0101】

水溶性アミンを配合する場合、被覆形成剤の総固形分に対して0.1～30質量%程度の割合で配合するのが好ましく、特に2～15質量%程度である。0.1質量%未満では経時による液の劣化が生じるおそれがあり、一方、30質量%超ではホトレジストパターンの形状悪化を生じるおそれがある。

【0102】

また被覆形成剤には、ホトレジストパターンサイズの微細化、ディフェクトの発生抑制などの点から、所望により、さらに非アミン系水溶性有機溶媒を配合してもよい。

【0103】

かかる非アミン系水溶性有機溶媒としては、水と混和性のある非アミン系有機溶媒であればよく、例えばジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル

ホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体が挙げられる。中でも、ホトレジストパターンサイズの微細化、ディフェクト発生抑制の点から多価アルコール類およびその誘導体が好ましく、特にはグリセリンが好ましく用いられる。非アミン系水溶性有機溶媒は1種または2種以上を用いることができる。

【0104】

非アミン系水溶性有機溶媒を配合する場合、水溶性ポリマーに対して0.1～30質量%程度の割合で配合するのが好ましく、特には0.5～15質量%程度である。上記配合量が0.1質量%未満ではディフェクト低減効果が低くなりがちであり、一方、30質量%超ではホトレジストパターンとの間でミキシング層を形成しがちとなり、好ましくない。

【0105】

被覆形成剤は、3～50質量%濃度の水溶液として用いるのが好ましく、5～20質量%濃度の水溶液として用いるのが特に好ましい。濃度が3質量%未満では基板への被覆不良となるおそれがあり、一方、50質量%超では、濃度を高めたことに見合う効果の向上が認められず、取扱い性の点からも好ましくない。

【0106】

なお、被覆形成剤は、上記したように溶媒として水を用いた水溶液として通常用いられるが、水とアルコール系溶媒との混合溶媒を用いることもできる。アルコール系溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の1価アルコール等が挙げられる。これらのアルコール系溶媒は、水に対して30質量%程度を上限として混合して用いられる。

【0107】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り質量%である。

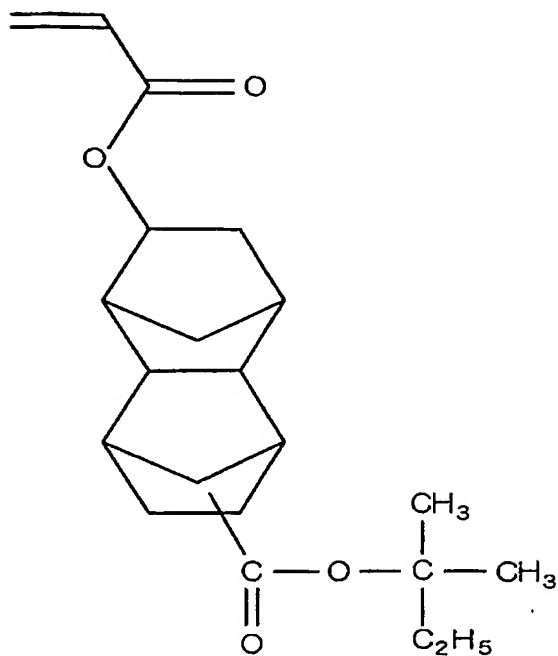
【0108】

実施例1

[化22]の化合物0.1molと、[化9]のノルボルナンラクトンアクリレート0.08molと、[化23]の化合物0.02molを、500mlのメチルエチルケトン(MEK)に溶解し、これにAIBN0.1molを加えて溶解した。得られた溶液を、65~70℃に加熱し、この温度を3時間維持した。その後、得られた反応液を、よく攪拌したイソプロパノール3L中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離した。得られた固形物を300mlのMEKに溶解し、よく攪拌したメタノール3L中に注ぎ、析出した固形物をろ過により分離し、乾燥させて、質量平均分子量(M_w)=6000、 M_w /数平均分子量(M_n)=2.0、 T_g =130℃の樹脂A((A)成分)を得た。

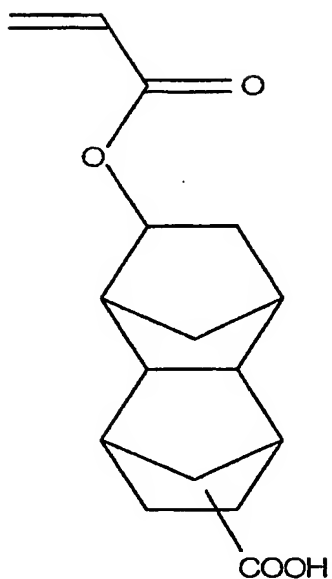
【0109】

【化 2 2】



【0 1 1 0】

【化 2 3】



【0 1 1 1】

得られた樹脂 A 1 0 0 質量部に、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタ

ンスルホン酸塩（（B）成分）3.0質量部、トリエタノールアミン1.5質量部、PGMEA：EL（6：4）の混合溶媒750質量部を加えて溶解させ、これを孔径0.45 μm のフィルターでろ過を行い、ポジ型レジスト組成物を調製した。

【0112】

得られたレジスト組成物をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で115℃、90秒間プレバークし、乾燥することにより、膜厚300 nmのレジスト層を形成した。

ついで、ArF露光装置NSR-S302（ニコン社製；NA（開口数）=0.60， $\sigma=0.75$ ）により、ArFエキシマレーザー（193 nm）を、マスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、115℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間パドル現像し、その後20秒間水洗して乾燥した。

このホトレジストパターンの形成により、孔径140 nmのホールパターン（1：1のデンスパターン及び1：3の孤立パターン）を形成した。

【0113】

次に、このホールパターン上に、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー（アクリル酸：ビニルピロリドン=2：1（質量比））10 g、およびN-アルキルピロリドン系界面活性剤として「SURFADONE LP100」（ISP社製）0.02 gを純水に溶解し、全体の固形分濃度を8.0質量%とした水溶性樹脂被覆を塗布して積層体とした。積層体の水溶性樹脂被覆の膜厚（基板表面からの高さ）は200 nmであった。この積層体に対し、110℃、120℃、130℃又は140℃で60秒間加熱処理を行った。続いて23℃で純水を用いて水溶性樹脂被覆を除去した。

図1に、加熱処理前と、各温度での加熱処理後のホールパターンの孔径を示す。図1（a）はデンスパターン、図1（b）は孤立パターンである。グラフの縦軸は得られたホールパターンの孔径（nm）、横軸は露光量（ mJ/cm^2 ）を示す。

その結果、得られた複数のホールパターンはいずれも、それぞれ加熱処理前の垂直形状を維持した良好な形状であった。また、110℃から130℃の間では、温度による狭小量のバラツキがほとんどなく、加熱処理前の孔径からほぼ20nm小さくなっていた。また、露光量やピッチの違いによる狭小量の差もほとんどなかった。

【0114】

比較例 1

実施例1の樹脂Aに代えて、2-エチル-2-アダマンチルアクリレート／
-ノルボルナンラクトンアクリレート／3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタ
クリレート=40／40／20の樹脂A' ($M_w=10000$ 、 $M_w/M_n=2$
・0、 $T_g=140^\circ\text{C}$)を用い、140℃又は150℃で加熱処理を行った以外は
実施例1と同様にして、レジストパターンを形成した。

図2に、加熱処理前と、各温度での加熱処理後のホールパターンの孔径を示す。
図2(a)はデンスパターン、図2(b)は孤立パターンである。

その結果、得られた複数のホールパターンの形状は、それぞれ加熱処理前の垂直形状を維持した良好な形状であったが、狭小量にバラツキが多く、孔径が変化していないものや、逆に、80nm以上小さくなっているものも見られた。また、露光量やピッチの違いによる狭小量の差が大きく、同じ温度、同じ露光量であっても、孤立パターンのほうが狭小量が多かった。

【0115】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、基板面内におけるパターンのバラツキが少なく、均一性に優れたレジストパターンを、パターンサイズの制御性よく形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1：各温度、露光量(Dose)に対する、加熱処理前と、各温度での加熱処理後のホールパターンの孔径(C.D.)を示すグラフである(図1(a)はデンスパターン、図1(b)は孤立パターン)。

【図2】 比較例1：各温度、露光量(Dose)に対する、加熱処理前と

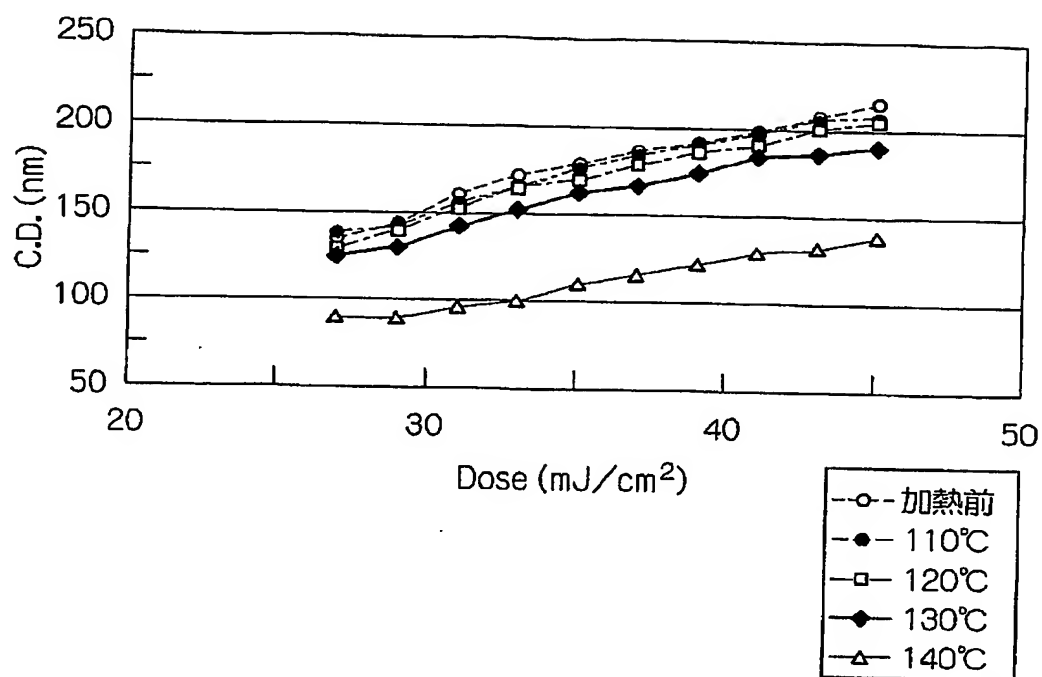
、各温度での加熱処理後のホールパターンの孔径（C. D.）を示すグラフである（図 2（a）はデンスパターン、図 2（b）は孤立パターン）。

【書類名】

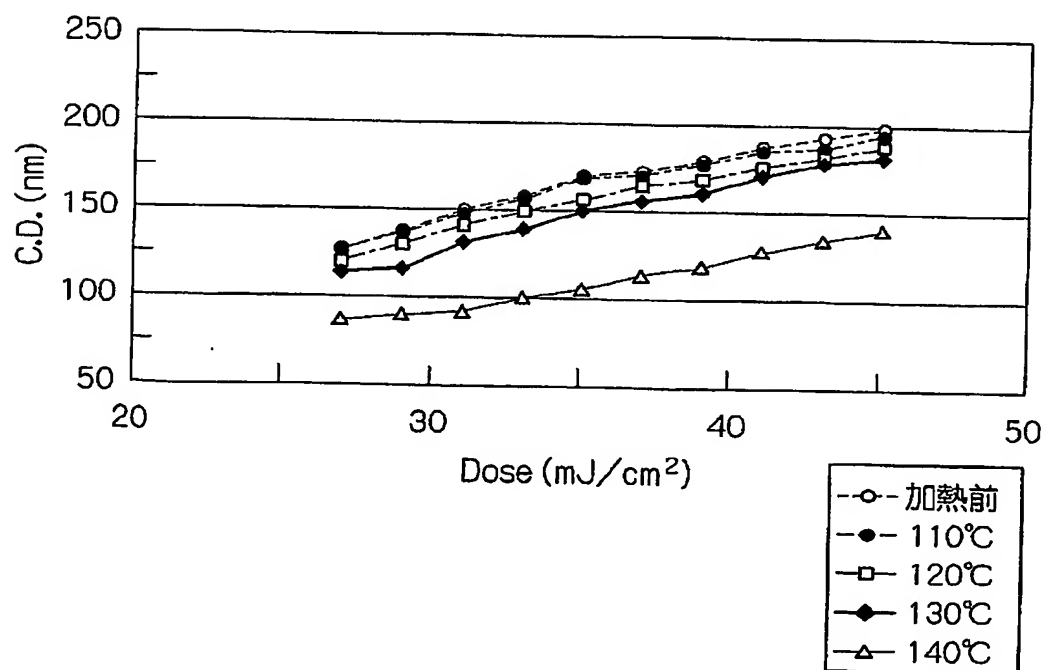
図面

【図 1】

(a)

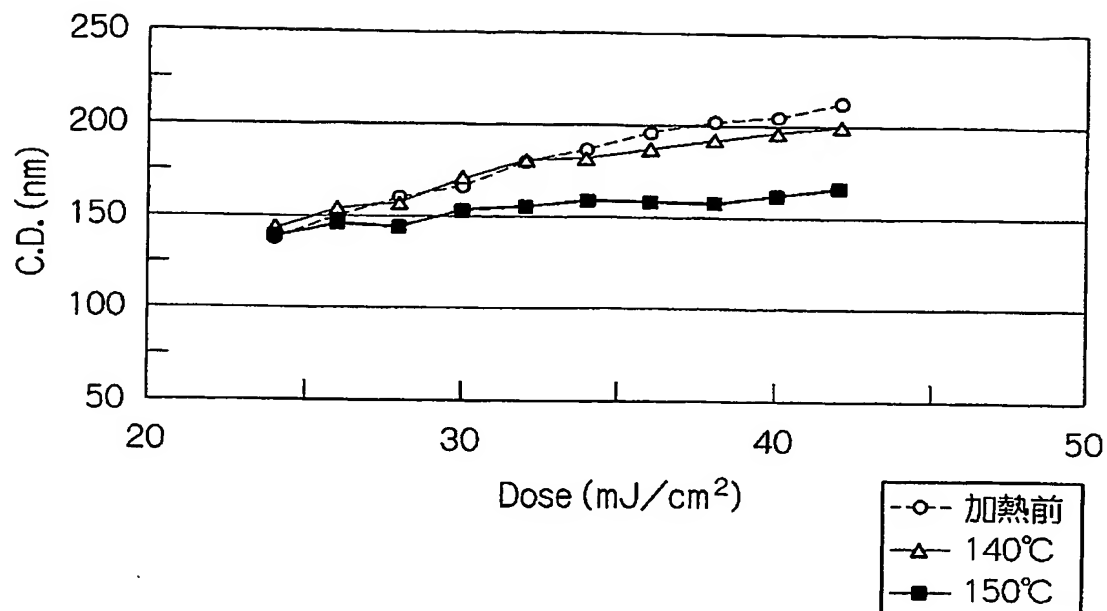


(b)

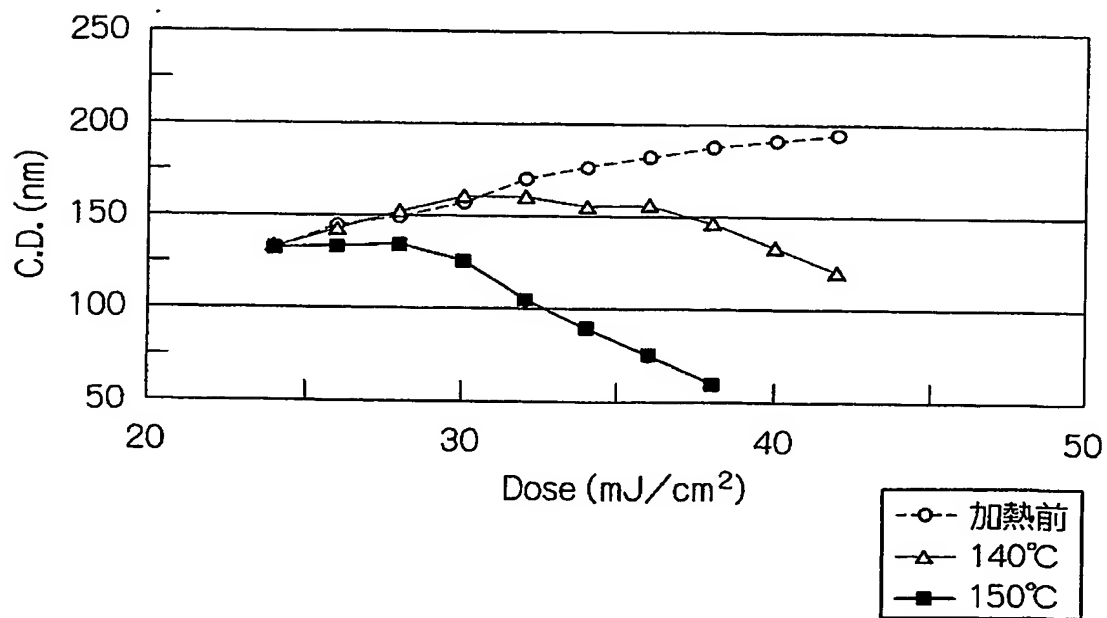


【図 2】

(a)



(b)



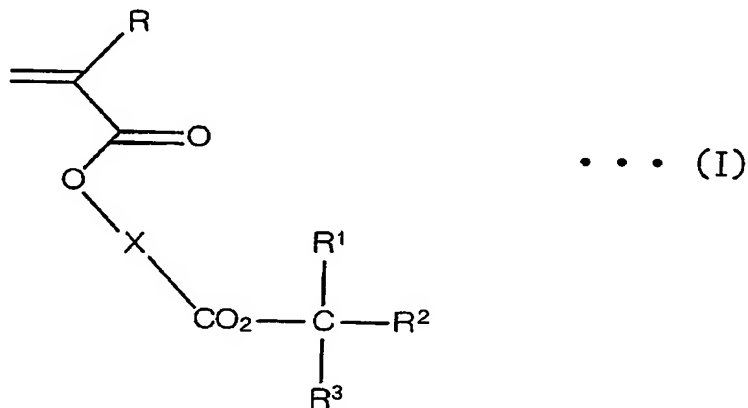
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 パターンサイズの制御性よくレジストパターンを形成できるレジストパターン形成方法、該方法に用いられるポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジスト組成物を用いた積層体を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位 (a1) を有する、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを含むポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、露光後加熱 (PEB) を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成し、得られたレジストパターンのパターンサイズを加熱処理により狭小する。

【化1】



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2002-350353
受付番号 50201824541
書類名 特許願
担当官 小松 清 1905
作成日 平成14年12月25日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000220239
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中丸子150番地
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

申請人
【識別番号】 100106909
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3-23-3 ORビル
【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】 100064908
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 青山 正和


【選任した代理人】

【識別番号】 100094400
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106057
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】 柳井 則子

次頁無



特願 2 0 0 2 - 3 5 0 3 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社